

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:
ZGORZELSKI et al
Serial No.:
Filed: Concurrently Herewith
For: PROCESS...HIGH BOILERS

475 Park Avenue South
New York, NY 10016

PRIORITY DOCUMENT

Hon. Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

With respect to the above-captioned application, Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,
Muserlian, Lucas and Mercanti


Charles A. Muserlian, 19,683
Attorney for Applicant(s)
Tel. # (212) 661-8000

CAM:sd

Enclosure: Certified Priority Document
German Patent Application No. 102 52 173.5 filed November 9, 2002
Return Receipt Postcard

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 52 173.5

Anmeldetag: 9. November 2002

Anmelder/Inhaber: Celanese Chemicals Europe GmbH, Kronberg/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen aus Hochsiedern

IPC: C 07 C 29/141

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Brosig", is written over a stylized, decorative flourish.

Brosig

Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476 Kronberg

10 Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen aus
Hochsiedern

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen aus Hochsiedern durch thermische Behandlung in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen und nachfolgender Hydrierung der flüchtigen Produkte.

20 Aliphatische C₃-C₁₀-Alkohole, wie n-Butanol und insbesondere 2-Ethylhexanol besitzen eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Die Herstellung dieser Alkohole erfolgt bevorzugt durch die Hydroformylierung von Olefinen mit nachfolgender Hydrierung der intermediär gebildeten Alkohole. Ein wirtschaftlich bedeutendes Beispiel ist die Hydroformylierung von Propylen zu n/i-Butyraldehyd und die anschließende Hydrierung zu n/i-Butanol. Einen weiteren Zugang zu aliphatischen Alkoholen ermöglicht die Aldolisierung von geradkettigen aliphatischen Aldehyden zu den entsprechenden ungesättigten Aldehyden mit nachfolgender Hydrierung. Ein wichtiges Beispiel für diesen Prozess ist die Herstellung von 2-Ethylhexanol ausgehend von n-Butyraldehyd über die Zwischenstufe 2-Ethylhexenal. Zusammenfassende Darstellungen finden sich z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: „Alcohols, Aliphatic“ (Vol. A1), „2-Ethylhexanol“ (Vol. 10) und „Butanols“ (Vol. A4).

Außer als Lösungsmittel wird n-Butanol vor allem auf dem Farb- und Lacksektor und zur Herstellung von Carbonsäureestern, insbesondere n-Butylacrylat und Di-n-butylphthalat (DBP) verwendet. 2-Ethylhexanol wird vornehmlich als Alkoholkomponente zur Herstellung von Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP) und 2-Ethylhexylacrylat benötigt.

Für diese Anwendungsbereiche ist der Einsatz hochreiner Alkohole gewünscht und in manchen Fällen, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Acrylsäureestern, sogar zwingend notwendig. Bei der technischen Herstellung der Alkohole erfolgt die Reinigung durchwegs durch mehrstufige fraktionierte Destillation. Die Alkohole werden hierbei über einen Zeitraum von mehreren Stunden einer thermischen Belastung ausgesetzt, wobei in der Regel Sumpftemperaturen von 150 bis 200°C angewandt werden. Als Folge hiervon kommt es bei der Destillation von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen zur Bildung von Hochsiedern, die mit dem Sumpfabzug aus der Alkoholdestillationskolonne ausgeschleust werden. Weiterhin fallen während des Herstellprozesses von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen Hochsieder an. Insbesondere beobachtet man bei der 2-Ethylhexanol-Herstellung vorgeschalteten Aldolisierung von n-Butyraldehyd zu 2-Ethylhexenal und der anschließenden 2-Ethylhexenal-Destillation die Bildung von Hochsiedern.

Die Hochsiederbildung bei der Herstellung von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen bedeutet einen wirtschaftlichen Nachteil, weil durch die Hochsiederbildung eine erhebliche Menge an Wertprodukt verloren geht und somit die Alkoholausbeute gemindert wird. Zudem ist die Entsorgung des Hochsiederanfalls aufwendig und teuer. Es besteht daher ein Bedarf an einem Verfahren, den Hochsiederanfall während der Herstellung und destillativen Reinigung der aliphatischen C₃-C₁₀-Alkohole zu reduzieren.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Alkohole unter Zusatz von basischen Verbindungen zu destillieren. Nach dem aus EP-B1-0 869 936 bekannten Verfahren bewirkt der Zusatz von 10 bis 1000 ppm Alkalihydroxid

während der Alkoholdestillation eine Verbesserung der CO-Zahl des gewöhnlichen Alkohols. Die CO-Zahl ist ein Maß für den Restaldehydgehalt. Durch den Alkalihydroxidzusatz kann die Bildung von Aldehyden während der destillativen Behandlung vermindert werden und bereits im eingesetzten

5 Alkohol vorhandener Aldehyd beseitigt werden.

Auch US-A-2,533,754 betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines aldehydhaltigen Ethanols unter Zusatz von Alkalimetallhydroxiden in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den zu reinigenden Alkohol. Gemäß einer

10 beispielhaften Ausführung wird einer 88,3 Gew.-%igen Lösung an Ethanol Natriumhydroxid in einer solchen Menge zugesetzt, dass der Natriumhydroxidgehalt in der Lösung 1,46 Gew.-% beträgt.

Aus US-A-2,889,375 ist ein Verfahren zur destillativen Reinigung von Oxo-alkoholen bekannt, die geringe Mengen an Aldehydverbindungen als Verunreinigungen enthalten. Das offenbare Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass dem Kolonnensumpf Erdalkalimetallverbindungen, insbesondere Oxide, Hydroxide oder Carbonate in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf den Einsatz, zugesetzt werden. Nach der Lehre von US-A-2,889,375 führt jedoch

15 der Zusatz von Alkaliverbindungen, wie Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid während der Destillation zu erheblichen Alkoholverlusten infolge der Bildung von Kondensationsprodukten.

US-A-3,689,371 offenbart ein Verfahren zur destillativen Reinigung von Butanolen aus der Oxosynthese. Der anfallende Rohalkohol wird zunächst mit einer wässrigen Alkalimetallhydroxidlösung behandelt, um die im Rohalkohol enthaltenen Säuren und Ester zu neutralisieren bzw. zu spalten. Nach dem bekannten Verfahren werden zunächst die Alkalihydroxide, beispielsweise durch eine Wasserwäsche, aus dem Rohalkohol entfernt. Anschließend wird

20 der alkalihydroxidfreie Rohalkohol in die weitere destillative Aufarbeitung

25 gefahren.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, die Reindestillation der Alkohole in Gegenwart geringer Mengen an Alkalihydroxid durchzuführen, um die Reinheit der destillierten Alkohole zu erhöhen. Der Stand der Technik gibt jedoch keinen Hinweis darauf, die bei der Herstellung und destillativen Aufarbeitung

5 anfallenden Rückstände zu behandeln, um aus den Hochsiedern Alkohole wieder zurückzugewinnen.

Die Erfindung besteht somit in einem Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀ Alkoholen aus Hochsiedern. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass die Hochsieder mit einer Alkalimetallverbindung bis auf eine Neutralisationszahl von bis zu 2 mgKOH/g eingestellt werden und bei einer Temperatur von 165 bis 185°C und bei einem Druck von 80 bis 150 hPa in einer Destillationskolonne behandelt werden und das abgezogene Kopfabzugsprodukt nachfolgend hydriert wird.

15

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Hochsieder fallen als Sumpfprodukt bei der Reindestillation der Alkohole an. Diese Destillationsrückstände werden gegebenenfalls mit weiteren Hochsiedern aus der Herstellung der Alkohole versetzt, bevor sie in einer separaten Destillationsko-

20

lonne gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Derartige Hochsieder fallen beispielsweise bei vorgeschalteten Aldolisierungsprozessen an, in denen Aldehyde zunächst in höherkettige ungesättigte Aldehyde kondensiert werden, die anschließend zu den gesättigten Alkoholen hydriert werden. Die separate Destillationskolonne, in der die Hochsieder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, bezeichnet man auch als Rückstandskolonne.

25

Überraschenderweise führt die erfindungsgemäße Behandlung der Hochsieder aus der Herstellung und Destillation der aliphatischen C₃-C₁₀-Alkohole zu einer Hochsiederspaltung in die entsprechenden Alkohole und Aldehyde, die über den Kolonnenkopf abgezogen werden. Der Kopfabzug der Rückstandskolonne, enthaltend Alkohole und Aldehyde, wird in die Hydrierstufe des

Alkoholherstellprozesses zurückgefahren, wobei der Aldehydanteil zu den entsprechenden Alkoholen hydriert wird. Dadurch gelingt es, den Hochsiederanfall um bis etwa 20 % zu reduzieren und die Alkoholausbeute zu erhöhen im Vergleich zu der Arbeitsweise, bei der in einer Rückstandskolonne

5 ohne Alkalizusatz gearbeitet wird.

Bei den über den Sumpf der Reindestillationskolonne ausgeschleusten Hochsiedern und den gegebenenfalls zugesetzten Hochsiedern aus dem Alkoholherstellprozeß handelt es sich um ein komplexes Gemisch, wie beispielsweise Esterverbindungen oder Aldolkondensationsprodukten. Eine verschärfte thermische Belastung in der Reindestillationskolonne führt zwar zu einer Reduzierung des Restalkoholgehalts in den Hochsiedern, fördert aber auch die Hochsiederbildung. Der Restgehalt an aliphatischen C₃-C₁₀ Alkoholen hängt naturgemäß von den Destillationsbedingungen in der

10 Rückstandskolonne ab und liegt im allgemeinen in einem Bereich zwischen 3 bis 5%, bezogen auf die gesamte Rückstandsmenge.

15

Zur Gewinnung von wertvollen aliphatischen C₃-C₁₀ Alkoholen durch eine gezielte Hochsiederspaltung wird der Hochsiederanfall in einer Rückstandskolonne bei einer Temperatur in einem Bereich von 165 bis 185°C, vorzugsweise von 170 bis 180°C in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung behandelt. Die Menge der zugesetzten Alkalimetallverbindung richtet sich nach dem Restsäuregehalt im Hochsiederanfall und sie ist so bemessen, dass die Neutralisationszahl des Hochsieders einen Wert von 2 mgKOH/g nicht unterschreitet. Die Bestimmung der Neutralisationszahl erfolgt gemäß DIN 51 558-01. Vorzugsweise wird die Alkalimetallverbindung in einer solchen Menge zugesetzt, dass sich die Neutralisationszahl im Hochsiederanfall in einem Bereich von 2 bis 5 mgKOH/g bewegt. Bei Spalttemperaturen von unterhalb von 165°C wird keine ausreichende Alkohol- und Aldehydbildung mehr beobachtet, selbst wenn man die Menge der zugesetzten Alkalimetallverbindung erhöht und die Neutralisationszahl auf unter 2 mgKOH/g einstellt. Auch die Erhöhung der Spalttemperatur auf über 185°C führt zu keiner vermehrten

20

25

30

Alkohol- und Aldehydbildung mehr, auch selbst dann, wenn der Zusatz an Alkalimetallverbindungen erhöht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch die Einhaltung
5 eines engen Temperaturbereichs aus, der in der Rückstandskolonne einzustellen ist, um eine optimale Hochsiederspaltung zu erzielen.

Die durch die Hochsiederspaltung in der Rückstandskolonne gebildeten
10 Alkohole und Aldehyde werden als Kopfprodukt abgezogen und in die Hydrierstufe des Alkoholherstellprozesses zurückgefahrene, in der die Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden.

Die Hydrierung erfolgt in der Gasphase unter konventionellen Bedingungen in
Gegenwart von üblichen Hydrierkatalysatoren, wie z.B. aus EP-B1-0 421 196
15 oder EP-B1-0 335 222 bekannt. Neben den Trägerkatalysatoren auf Basis von Nickel, Aluminiumoxid und Zirkondioxid können auch Nickel-Katalysatoren, wie z.B. aus EP-B1-0 618 006 bekannt, verwendet werden. Geeignet sind ebenfalls Kupferoxidhaltige Katalysatoren, wie z.B. aus EP-A-0 604 792 oder EP-A-0 528 305 bekannt.

20 Besonders geeignet ist der in der EP-A-0 528 305 beschriebene Hydrierkatalysator, der je 100 Gew.-Teile Kupferoxid, 40-130 Gew.-Teile Zinkoxid, 2-50 Gew.-Teile Aluminiumoxid und gegebenenfalls 0,5-8 Gew.-Teile Mangen-, Molybdän-, Vanadium-, Zirkon- und/oder Erdalkalimetalloxid enthält und eine
25 BET-Gesamtoberfläche von 80-175 m²/g Katalysator im nichtreduzierten Zustand besitzt, wobei 75-95 % der BET-Gesamtoberfläche von Poren eines Radius $r_p \leq 15$ nm gebildet werden.

30 Die Hydriertemperatur liegt im allgemeinen bei 50-250°C, bevorzugt bei 80-160°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,01-2,5 MPa.

Die aliphatischen C₃-C₁₀ Alkohole können geradkettig oder verzweigt sein. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich besonders vorteilhaft Hochsieder aus der Herstellung von 2-Ethylhexanol aufarbeiten. Hierbei werden die Destillationsrückstände aus der 2-Ethylhexanol-Reindestillation und 5 die Rückstände, die in der vorgeschalteten Aldolisierung von n-Butyraldehyd zu 2-Ethylhexenal und in der 2-Ethylhexenaldestillation anfallen, vereinigt und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Rückstandskolonne behandelt. Das 2-Ethylhexanol, 2-Ethylhexenal und 2-Ethylhexanal enthaltende Kopfprodukt wird in die Hydrierstufe zurückgeführt und anschließend der 2- 10 Ethylhexanolreindestillation zugeführt.

Als Alkalimetallverbindungen werden beispielsweise Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate eingesetzt. Bevorzugt sind Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Alkalimetallhydroxide werden als wässrige Lösung 15 zugegeben, üblicherweise mit einem Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% an Alkalimetallhydroxid, bezogen auf die wässrige Lösung. Ein Zusatz der Alkalimetallverbindungen in fester Form ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Die Alkalimetallverbindung wird dem Zulauf der Rückstandskolonne zugesetzt, die sich dann im Sumpf der Rückstandskolonne ansammelt. 20

Bei der Rückstandskolonne handelt es sich um eine übliche Destillationskolonne, die im allgemeinen von 20 bis 40, vorzugsweise von 25 bis 35 Böden 25 aufweist. Die Rückstandskolonne kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es, aus dem Hochsiederanfall aliphatische C₃-C₁₀ Alkohole und Aldehyde zurückzugewinnen, die in einem nachgeschalteten Hydrierprozeß in Alkohole überführt werden. Über 30 den gesamten Alkoholherstellprozess gesehen, wird die Alkoholausbeute erhöht und der gesamte Hochsiederanfall reduziert.

Beispiel

A

Die vereinigten Hochsieder aus der 2-Ethylhexanolherstellung wurden durch Zugabe einer wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (20%ig) auf eine Neutralisationszahl von 3 mg KOH/g eingestellt und in einer Rückstandskolonne (30 Böden) bei einer Temperatur von 175°C und bei einem Druck von 90 hPa behandelt. Über den Sumpf der Rückstandskolonne wurden pro Stunde 750 kg Hochsieder abgeführt, während der Kopfabzug in die Hydrierstufe zurückgeführt wurde.

10

B

Die Rückstandskolonne wurde wie unter A betrieben, jedoch mit der Ausnahme, dass auf die Zugabe von Kaliumhydroxid verzichtet wurde. Pro Stunde fielen im Sumpf der Rückstandskolonne 930 kg Hochsieder an, die 15 ausgeschleust wurden.

Durch die erfindungsgemäße Zugabe von Alkalimetallverbindungen kann in dem Herstellungsprozeß von 2-Ethylhexanol der Hochsiederanfall um ca. 20% reduziert werden.

20

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀ Alkoholen aus Hochsiedern, dadurch gekennzeichnet, dass die Hochsieder mit einer Alkalimetallverbindung bis auf eine Neutralisationszahl von bis zu 2 mgKOH/g eingestellt werden und bei einer Temperatur von 165 bis 185°C und bei einem Druck von 80 bis 150 hPa in einer Destillations-
10 kolonne behandelt werden und das Kopfabzugsprodukt nachfolgend hydriert wird.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisationszahl durch Alkalimetallzusatz auf einen Bereich von 2 bis 5 mgKOH/g eingestellt wird.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur 170 bis 180°C beträgt.

25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung der Alkalimetallver-
bindung einsetzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalimetallverbindung ein Alkalimetall-
hydroxid ist.

30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatischen C₃-C₁₀ Alkohol 2-Ethylhexanol einsetzt.
- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalimetallverbindung dem Zulauf der Destillationskolonne zugesetzt wird.

/

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen C₃-C₁₀-Alkoholen, insbesondere von 2-Ethylhexanol aus Hochsiedern durch thermische Behandlung in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung und nachfolgender Hydrierung der flüchtigen Produkte.